

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-224163

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

C08G 69/10

C08G 69/48

C08G 73/00

(21)Application number : 06-308598

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 13.12.1994

(72)Inventor : NAGATOMO AKINORI

TAMAYA HIROAKI

AJIOKA MASANOBU

YAMAGUCHI TERUHIRO

(30)Priority

Priority number : 05317802 Priority date : 17.12.1993 Priority country : JP

(54) WATER ABSORBING RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water absorbing resin useful for a sanitary material such as a diaper or a sanitary napkin, a water retaining material for soil, etc., having excellent water absorption properties and hydrolytic action by partially cross-linking a polysuccinimide with a diamine compound, etc., and then hydrolyzing.

CONSTITUTION: (A) A polysuccinimide having preferably g 20,000 weight-average molecular weight is reacted with (B) a diamine compound selected from preferably lysine, ornithine, cystine, cysteamine and their derivatives. The reaction is finished before the reaction solution is gelatinized and the reaction product is hydrolyzed while adjusting to pH preferably 8.0-11.5 in an aqueous solution to give the objective water absorbing resin. The amount of the component B added is preferably 1-30mol%. The water absorbing resin is made water-soluble by treating in an aqueous solution of NaOH at pH 12 at 95° C for two hours and has ≥ 50 times water absorption amount of distilled water by a tea bag method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3450914

[Date of registration] 11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224163

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 69/10

69/48

73/00

識別記号

NRN

NRH

NTB

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-308598

(22) 出願日 平成6年(1994)12月13日

(31) 優先権主張番号 特願平5-317802

(32) 優先日 平5(1993)12月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 長友 昭憲

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 玉谷 弘明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 味岡 正伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

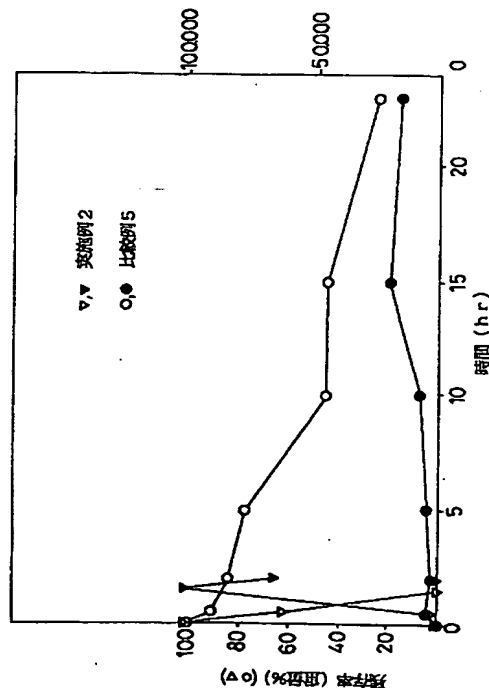
(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 容易に加水分解し、環境に適した新規な吸水性樹脂を提供することを目的とする。

【構成】 ポリこはく酸イミドを水溶液中、あるいは有機溶剤中でジアミンと反応させ、部分的に架橋した後、または同時に残りのイミド環をpHを調整しながらアルカリ加水分解することにより、容易に加水分解し、環境に適した新規な吸水性樹脂を得る方法及び、そのようにして得られた吸水性樹脂。

(▲●) MW 平均分子量の対数



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリこはく酸イミドとジアミン化合物とを反応した後、水溶液中でpHを調整しながら反応生成物の加水分解反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 ポリこはく酸イミドとジアミン化合物とを反応させ、その反応液がゲル化する前に反応を終了する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ポリこはく酸イミドとジアミン化合物とを、水溶液中でpHを調整しながら反応させつつ、反応生成物を加水分解することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】 加水分解反応のpHが8.0～11.5である請求項1または3記載の製造方法。

【請求項5】 ジアミン化合物がリジン、オルニチン、シスチン、シスタミンおよびそれらの誘導体から成る群から選ばれる請求項1または3記載の製造方法。

【請求項6】 ポリこはく酸イミドの重量平均分子量が2万以上である請求項1または3記載の製造方法。

【請求項7】 ジアミン化合物の添加量が1～30mol%である請求項1または3記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7の何れか一項記載の方法により製造された吸水性樹脂。

【請求項9】 pH12のNaOH水溶液中で95℃、2時間処理することにより水溶性になることを特徴とする吸水性樹脂。

【請求項10】 ティーバッグ法により蒸留水に対して50倍以上の吸水量を有する請求項8または9記載の吸水性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリこはく酸イミド（無水ポリアスパラギン酸）にジアミン化合物を反応させた後、反応生成物を加水分解することにより得られる、または、水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミン化合物とを反応させつつ、反応生成物を加水分解することにより得られる、吸水性樹脂およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 多量の水を吸収する樹脂として、高吸水性樹脂と呼ばれる高分子化合物が知られている。これらの高吸水性樹脂は、水溶性高分子を出発物質としているが、基本的には、水不溶性となるような架橋構造を有している。このような高吸水性樹脂の具体例としては、でんぷん-アクリロニトリルグラフト重合体の部分加水分解物、でんぷん-アクリル酸グラフト重合体、アクリル酸を共重合性架橋剤と共に架橋した架橋樹脂、メタクリル酸メチル-酢酸ビニル共重合体の加水分解物、またはポリビニルアルコール系、ポリエチレンオキサイド系の架橋体等が挙げられ、これらのいくつかは、既に実用化

されている（Masuda, F., "Superabsorbent polymers-characteristics and trends in development of application", Chem. Econ. Enginer. Rev., vol. 15, pp. 19-23 (1983)）。

【0003】 これらの高吸水性樹脂は、おむつ、生理用品等の衛生材料分野、土壤保水材、育苗用シート等の農業資材分野、食品鮮度保持剤、脱水剤等の食品分野、建物の結露防止シート、防水シール等の土木・建築材料等の広範囲の用途に使用されている。これらの高吸水性樹脂は加水分解を受けないため、水中や土壌中で半永久的に存在する。

【0004】 しかしながら、この耐久性は用途によっては望ましい性質ではあるが、おむつや生理用品等の衛生材料に代表される使い捨ての用途の場合には、材料が容易に低分子へ分解しないので、廃棄後の環境保全を考えると問題である。

【0005】 一方、優れた安全性と分解性を有するポリアミノ酸を架橋して、水不溶性吸水性ポリマーを得る技術もいくつか報告又は開示されている。

【0006】 ポリアスパラギン酸やポリグルタミン酸のようなモノアミノジカルボン酸（酸性アミノ酸）のカルボキシル基側鎖をエステル化した後、この側鎖をジアミンで架橋して、水不溶性の吸水性ポリマーを生成する技術が開示されている（Akamatsuら、米国特許第3948863号；特公昭52-41309号）。この技術は、カルボキシル基側鎖をエステル化したポリアミノ酸を出発物質としており、この出発物質と多価アミンを接触させ、ポリアミノ酸の側鎖のエステル基の一部をアミノ化せしめた後、未反応のエステル基の一部又は全部をカルボキシル基又はその塩に変換させる事を特徴としている点で他の従来技術と異なる。

【0007】 水不溶性のポリ（チロシン-グルタミン酸）が報告されている（Overellら、Journal of Chemical Society, Part I, "Polymers of Some Basic and Acidic alpha-Amino acids", pp232-236, 1955年）。しかしながら、この生成ポリペプチドを水不溶性ハイドロゲルへ応用する可能性や、高吸水能を達成する技術についてはなんら開示がない。

【0008】 ポリ-γ-グルタミン酸にγ線を照射して、ポリマーを架橋して、水不溶性吸水性ポリマーを生成する技術が報告されている（国岡ら、高分子論文集、50巻10号、755頁（1993年））。学術的な観点からは、この技術は加熱に弱いポリアミノ酸を低温で反応させることができるという点で興味深い。しかしながら、工業的な観点からは、この技術に必要な60℃照射設備は、遮蔽が極めて大がかりであり、照射終了後の

漏洩 γ 線の管理が必要である点で現実的ではない。また、経済的な観点からは、出発物質であるポリグルタミン酸が高価なので問題である。

【0009】リジン-ジケトピペラジンで、酸性アミノ酸ポリマーを架橋して、親水性生分解性高分子を生成する技術が開示されている(岩月ら、特開平5-279416号)。しかしながら、架橋剤のリジン-ジケトピペラジンの調製が困難であるという点で問題である。

【0010】 α -アミノ酸の混合物が150℃以上の高温に加熱することにより脱水縮合して、類たんぱく質(プロテノイド)となる(FoxおよびHarada, Science, vol. 128, p. 1214 (1958)ならびに; J. Am. Chem. Soc., vol. 82, pp. 3745-3751 (1959))。この合成においては、理由は不明であるが、過剰のモノアミノジカルボン酸(酸性アミノ酸)の存在が必要である。しかしながら、210℃以上の温度では、それらアミノ酸類が熱分解されてしまい、過剰のモノアミノジカルボン酸の有用性が失われてしまう(FoxおよびWindsor, International Journal of Quantum Chemistry; Quantum Biology, vol. 11, pp. 103-108 (1984))。

【0011】加熱による脱水縮合の手法により、水溶性ポリペプチドを生成する技術が開示されている(Foxら、米国特許第4996292号)。しかしながら、この生成ポリペプチドを水不溶性ハイドロゲルへ応用する可能性、高吸水能を達成する技術についてはなんら開示がない。

【0012】加熱による脱水縮合の手法により、アニオン性ポリペプチド中の特定のアミノ酸残基を架橋する技術が報告されている。すなわち、加熱による脱水縮合の手法により、グルタミン酸及びリジン、又はアスパラギン酸若しくはポリアスパラギン酸及びリジンを加熱して、水不溶性の架橋ポリペプチドを生成する技術が開示されている(Donachy及びSikes, 特表平6-506244号、米国特許第5247068号及び同第5284936号)。

【0013】しかしながら、開示されている加熱による脱水縮合の反応温度は190~250℃であるが、この温度範囲はアミノ酸又はポリアミノ酸には過酷な高温であり、部分分解や副反応に伴う生成ポリマーの品質劣化や着色が避けられない点で問題である。また、生成ポリマーの吸水能も不十分である。さらに、生成架橋ポリアミノ酸の吸水能向上技術として、そのポリアミノ酸をpH11~12、80~95℃で、1~2時間、アルカリ加水分解処理する方法が開示されている。このことは、生成架橋ポリアミノ酸が、このような条件のアルカリ処理に対しても、水不溶性のハイドロゲルのまま耐性であることを示しており、分解性が低いことを示唆してい

る。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、上記のような吸水性樹脂の従来技術の問題を解決し、優れた吸水能と分解能を具備した高吸水性ポリマーを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリこはく酸イミドをジアミン化合物で部分的に架橋した後加水分解すること、あるいは、水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミン化合物とを反応させつつ加水分解すること、により優れた吸水性と加水分解性を具備した樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち本発明は、アスパラギン酸を脱水縮合して得られるポリこはく酸イミドを水溶液中、あるいは有機溶剤中でジアミン化合物と反応させて、部分的に架橋させ、残りのイミド部分をpH調製しながらアルカリ加水分解することにより、優れた吸水性と加水分解性を具備した樹脂を得る方法、およびそのようにして得られる優れた吸水性と加水分解性を具備した吸水性樹脂を提供するものである。

【0017】以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0018】本発明に使用されるポリこはく酸イミドの製造方法については特に限定されないが、通常、アスパラギン酸を燐酸の存在下で真空中170~180℃で加熱、脱水縮合することにより製造される。更に高分子量のポリこはく酸イミドを得る場合には、上記のようにして得られたポリこはく酸イミドをジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤で処理すればよい。ポリこはく酸イミドの分子量は、架橋後のポリマーが水不溶性になる程度であればよく、重量平均分子量で2万以上であることが望ましい。

【0019】本発明に使用されるジアミン化合物は、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ノルボルネンジアミン等の脂環式ジアミン、リジン、オルニチンに代表されるような側鎖にアミノ基を持つアミノ酸類およびその誘導体、シスチン、シスタミン等に代表されるような、モノアミノ化合物がジスルフィド結合によりつながったものおよびその誘導体等があげられる。これらのうち好ましいものは、ポリマー分解物の安全性が高いリジン、オルニチン、シスチン、シスタミンおよびその誘導体である。誘導体としてはリジン、オルニチンの環状二量体であるジケトピペラジン類、リジン、オルニチン、シスチンのエステル類があげられる。

【0020】ジアミンの使用量は、生成ポリマーが実質的に水不溶性と高吸水性を発現できる量であればよく、ポリこはく酸イミドに対して、0.1~40モル%が好

ましく、より好ましくは1~30モル%である。ジアミンの使用量を少なくすると生成ポリマーの水溶性が大きくなり、多くすると吸水性が小さくなるので、目的に応じ、適宜、ジアミンの使用量を設定することにより、所望の特性を発現することができる。

【0021】ポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法としては、有機溶剤中で行う方法と、水溶液中で行う方法とがある。

【0022】〔有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法〕有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法では、ポリこはく酸イミドとジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の非プロトン性極性有機溶剤中に溶解した後、ジアミン、または、ジアミンの該有機溶剤溶液を滴下する。この時、ポリこはく酸イミドを溶解するのに用いられる有機溶剤の量は特に限定されないが、通常、ポリマー濃度が1~30wt%にして使用する。

【0023】ポリこはく酸イミドとジアミンを反応させたときの温度は、特に限定されないが、通常、室温を選択する。

【0024】本発明で用いる方法の重要な特徴の一つは、反応マスが、攪拌が実質的に困難となる程度までゼリー状のゲルに変化する以前又は直前で反応を終了させてしまうような反応条件(反応温度、反応時間、反応濃度、ジアミンの使用量等)を選択することである。このように、反応マスがゲル化する以前又は直前に反応を終了させてしまうことにより、後の単離操作をきわめて容易にすることが実現できるとともに、優れた吸水性を具備したポリマーの生成を実現できる。本発明で用いる方法とは対照的に、反応マスがゲル化すると加水分解反応が不十分となり、その結果、充分に高い吸水量を示すポリマーを得ることが困難である。

【0025】反応で生成した架橋ポリマーの単離には、公知の通常の単離操作、例えば、再結晶、再沈、濾過、濃縮等の操作を用いることができる。

【0026】生成架橋ポリマーを単離した後、単離架橋ポリマーのイミド環の加水分解反応を行なう。加水分解は、実質的に、反応系の攪拌を維持でき、イミド環の加水分解の効率が充分で、主鎖のアミド結合の加水分解の程度が小さく、pHの管理が可能であることが実現できれば、その反応条件(反応系、pH、温度、ポリマー濃度、アルカリの種類、アルカリの濃度等)は特に限定されない。

【0027】架橋ポリマーの加水分解の反応系は、通常、水溶液中に架橋ポリマーを懸濁させる方法が好ましい。架橋ポリマーの加水分解時のpHは、通常、8.0~11.5が好ましく、9.0~11.0がより好まし

い。この好ましい数値範囲より数値を、低くするほどイミド環の加水分解の効率が小さくなり、高くするほど望ましくない主鎖のアミド結合の加水分解の程度が大きくなる。架橋ポリマーの加水分解時のポリマー濃度は、一般に、水が多いほど反応が速くなるが、生産性を考慮する場合は、ポリマー濃度で0.5~10wt%で行うのが好ましい。

【0028】架橋ポリマーの加水分解に用いるアルカリの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の有機塩基があげられる。

【0029】架橋ポリマーの加水分解に用いるアルカリは、通常、その水溶液として用い、その濃度は、実質的に、イミド環の加水分解の効率が充分で、主鎖のアミド結合の加水分解の程度が小さく、pHの管理が可能であることが実現できる濃度であれば特に限定されないが、0.01規定~5規定が好ましく、0.1~2規定がより好ましい。この好ましい数値範囲より数値を、低くするほどイミド環の加水分解の効率が小さくなり、高くするほど望ましくない主鎖のアミド結合の加水分解の程度が大きくなる。

【0030】〔水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法〕この方法の反応系の好ましい態様は、ポリこはく酸イミドを水に懸濁させて反応する系である。この懸濁反応系で使用する水の量は、実質的に反応系の攪拌が維持できれば特に限定されないが、通常、重量比で、ポリこはく酸イミドに対して6倍~20倍が好ましい。この好ましい数値範囲より数値を、小さくするほど攪拌がしにくくなり、大きくするほど加水分解の反応速度が速くなる傾向がある。

【0031】ポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法の好ましい態様としては、ポリこはく酸イミドの水懸濁液中に、ジアミン、またはジアミンの水溶液を滴下する方法があげられる。ジアミンが塩で存在する場合には、まず、中和してから滴下することが好ましい。

【0032】水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法においても、加水分解は、実質的に、反応系の攪拌を維持でき、イミド環の加水分解の効率が充分で、主鎖のアミド結合の加水分解の程度が小さく、pHの管理が可能であることが実現できれば、その反応条件(反応系、pH、温度、ポリマー濃度、アルカリの種類、アルカリの濃度)は特に限定されない。

【0033】アルカリを加えてpHを調整しながら、ポリこはく酸イミドのイミド環とジアミンの架橋反応を進行させると同時に、残ったイミド環を加水分解する。この時のpHは、通常、8.0~11.5が好ましく、9.0~11.0がより好ましい。この好ましい数値範囲より数値を、低くするほどイミド環の加水分解の効率が小さくなり、高くするほど望ましくない主鎖のアミ

ド結合の加水分解の程度が大きくなる。

【0034】このような水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応させる方法を採用した場合は、反応の進行とともに、ポリマーが吸水して膨潤するため、均一な攪拌を維持することが必要な場合には、水を追加することが好ましい。この時加える水の量は、実質的に攪拌が維持できれば特に制限されないが、加えるジアミンの種類や量に応じて、適宜、選択するが、通常、最終的にポリマー濃度で0.1~2wt%となるように調整することが好ましい。

【0035】ポリこはく酸イミドとジアミンを反応させるときの温度は、特に限定されないが、通常、室温で行なう。

【0036】反応に用いるアルカリの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の有機塩基があげられる。

【0037】反応に用いるアルカリは、通常、その水溶液として用い、その濃度は、実質的に、イミド環の加水分解の効率が充分で、主鎖のアミド結合の加水分解の程度が小さく、pHの管理が可能であることが実現できる濃度であれば特に限定されないが、0.01規定~5規定が好ましく、0.1~2規定がより好ましい。この好ましい数値範囲より数値を、低くするほどイミド環の加水分解の効率が小さくなり、高くするほど望ましくない主鎖のアミド結合の加水分解の程度が大きくなる。

【0038】反応で生成した架橋ポリマーの単離には、公知の通常の単離操作、例えば、再結晶、再沈、濾過、濃縮等の操作を用いることができる。

【0039】このようにして単離した吸水性樹脂の外観は、無色乃至淡黄色の粉末であり、吸水すると透明乃至無色の膨潤ゲルとなる。

【0040】〔吸水性樹脂のアルカリ耐性評価によるキャラクタリゼーション〕水不溶性架橋ポリペプチド吸水性樹脂は、アルカリ処理によるゲルから水溶性への変化の挙動によって特徴づけることができる。本出願で用いる「水溶性」なる語は、水不溶性の乾燥吸水性樹脂が4重量%で、pH12となるように、水酸化ナトリウムと蒸留水を加えた分散液を調製し、この分散液を95℃で2時間処理した後、保留粒子径5 μ mのろ紙で取した残渣の乾燥重量が、もとの吸水性樹脂の乾燥重量の10%以下である状態をいう。

【0041】水不溶性の架橋ポリペプチドの吸水能向上状態として、pH11~12、80~95℃で、1~2時間、アルカリ加水分解処理する方法が公知である（Donachy及びSikes、特表平6-506244号、米国特許第5247068号及び同第5284936号）。すなわち、この技術による生成架橋ポリアミノ酸は、このような条件のアルカリ処理に対しても、水不

溶性のハイドロゲルのまま耐性であることを示しており、分解性が低いことを示唆している。

【0042】この技術による生成架橋ポリアミノ酸とは対照的に、本発明の吸水性樹脂は、このような条件のアルカリ処理を行なうと、容易に水溶性となる。

【0043】このようなアルカリ処理によるゲルから水溶性への変化の挙動の差異は、吸水性樹脂の、一次・二次又は高次構造、架橋状態（密度、均一性、架け橋の長さ等）、水和特性、荷電状態（密度、バランス、均一性等）、二次結合（ファンデルワールス結合、水素結合、疎水結合等）等の分子レベルの特徴を反映していると考えられ、また、加水分解特性の尺度とすることもできる。したがって、アルカリ処理によるゲルから水溶性への変化の挙動の差異を、吸水性高分子のオーバーオールな分子構造の差異として評価することができる。

【0044】〔吸水性樹脂の吸水性評価によるキャラクタリゼーションの方法論〕水不溶性架橋ポリペプチド吸水性樹脂は、吸水性の挙動によって特徴づけることができる。

【0045】吸水性樹脂の最大の特性は、文字通り、その吸水能であり、この特性の評価法はきわめて重要であるにもかかわらず、当業者間で必ずしも標準化されていないのが現状であり、日本工業規格にも規定されていない。したがって、同一の試料であっても、評価法によってその結果が大きく異なることがあるので、目的に応じて最適の評価法を選択することが必要である。吸水性樹脂の吸水能は、主として、吸引力、保持力及びゲル化力の3つに分類される。吸引力は、例えば、ペーパータオル等の用途、保持力は、例えば、おむつ、生理用ナプキン、生理用タンポンや土壌保水材等の用途、そして、ゲル化力は、例えば、汚泥凝固剤等の用途の実用性能の指標となる（吸水性ポリマー、増田著、共立出版、1987年、51-56頁）。

【0046】おむつ、生理用ナプキン、生理用タンポン、土壌保水材の吸水性樹脂の主要な用途であることを考慮すると、保持力が特に重要な指標となる。このような背景から、おむつ、生理用ナプキン、生理用タンポン、土壌保水材の実用性能との相関性がきわめて高い評価をすることが可能であり、しかも簡便で再現性が高い利点があるティーバック法が、吸水性樹脂の研究開発が活発な日本においては、吸水能評価の主流を占めつつある（吸水性ポリマー、増田著、共立出版、1987年、51-56頁；原田ら、特開平5-170835号；倉根ら、特開平5-301904号等）。

【0047】ティーバック法以外の保持力の評価方法としては、濾過法、遠心脱水法、シート法、ブルーデキストラン法があげられる（吸水性ポリマー、増田著、共立出版、1987年、51-56頁）。おむつ、生理用ナプキン、生理用タンポン、土壌保水材の実用性能との相関性を考慮した場合、評価する吸水性樹脂の種類や試験

の条件により、濾過法や遠心脱水法は、実際よりも性能がかなり高く評価してしまう場合があり、ブルーデキストラン法やシート法は、実際よりも性能がかなり低く評価してしまう場合がある。それゆえ、これらの評価法を採用して、異なる種類の吸水性樹脂について、相対的な性能の比較をした場合、実用性能を忠実に反映した結果が得られない虞がある。

【0048】例えば、 $1300 \times g$ で15分間遠心する遠心脱水法を採用して吸水性樹脂の吸水能を評価している米国特許第5247068号のように、ティーバッグ法以外の評価法を採用している場合がある。

【0049】しかしながら、本出願では、上記背景から、実用性能との相関性がきわめて高く、簡便かつ再現性の高い、ティーバッグ法を採用して吸水性樹脂の吸水能を評価した。本出願で採用したティーバッグ法は、特開平5-170835号や特開平5-301904号に記載されている方法に準じた。

【0050】〔吸水性樹脂の吸水性評価によるキャラクター化〕本発明による吸水性樹脂は、優れた吸水能を有する。本発明による吸水樹脂は、ティーバッグ法で評価した場合、蒸留水に対して50倍以上、生理食塩水(0.9重量%食塩水)に対して25倍以上の吸水能を有する。本発明による吸水性樹脂は高い吸水能を示すので、おむつ、生理用品等の衛生材料分野、土壌保水材、育苗用シート等の農業資材分野、食品鮮度保持剤、脱水剤等の食品分野、建物の結露防止シート等の土木・建築材料として広範囲に使用できる。また、アルカリで容易に加水分解することから、これらの用途に使用後は、アルカリ処理によって容易に廃棄もしくは再生・再利用をすることができる。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0052】GPC: ポリこはく酸イミドの重量平均分子量(Mw)はポリスチレンを標準とし、ポリアスパラギン酸、あるいは加水分解後の水溶性ポリマーのMwはポリエチレンオキサイドを標準として、GPCにより測定した。

【0053】また、吸水量は以下の方法により測定した。

【0054】ティーバッグ法: 乾燥吸水性樹脂約0.1gを不織布製のティーバッグ(80mm×100mm)に入れ、過剰の蒸留水または生理食塩水に浸漬して該樹脂を一定時間膨潤させた後、ティーバッグを引き上げて1分間水切りを行い、重量を測定した。同様の操作をティーバッグのみで行った場合の重量をブランクとして、経時的に測定を行い、吸収後の重量からブランクの重量および乾燥樹脂重量を減じた値が一定になったときの値を、吸水性樹脂の重量で除した値を吸水量(g/樹脂1

g)とした。

【0055】遠心分離法: 乾燥吸水性樹脂約0.1gをあらかじめ重量を測定した遠沈管に入れ、過剰の蒸留水または生理食塩水に浸漬して該樹脂を1時間膨潤させた後、 $1300 \times g$ で15分間遠心した。その上澄をピペットで除いた後、重量を測定して、吸水量(g/樹脂1g)を求めた。

【0056】<実施例1(有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応)> Mw=8.3万のポリこはく酸イミド3.0gをDMF18gに溶解させた溶液に、ヘキサメチレンジアミン0.54g(15モル%/ポリこはく酸イミド)のDMF溶液1.5gを室温で滴下した。滴下終了後、2分間経過した時点で反応液はゲル化しておらず、この溶液にエタノールを添加して再沈、濾過、乾燥して架橋ポリマー2.5gを得た。

【0057】得られた架橋ポリマー1.6gを300gの水に懸濁し、2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9~11に調整しながら残りのイミド環の加水分解を行った。得られた反応懸濁液をエタノールに排出し、濾過、乾燥して吸水性樹脂1.4gを得た。

【0058】<実施例2(有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応)> リジンメチルエステル二塩酸塩1.8g(15モル%/ポリこはく酸イミド)を20gのDMFに懸濁し、1.6gのトリエチルアミンで中和した。該溶液にMw=9.4万のポリこはく酸イミド5.0gをDMFに溶解させた液25gを挿入し1時間、室温で攪拌後、1.6gのトリエチルアミンを滴下し、室温で47時間反応させて反応液がゲル化する前に濾過して、濾液をエタノールに排出し、乾燥して架橋ポリマー5.1gを得た。

【0059】得られた架橋ポリマー2.6gを500gの水に懸濁し、2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9~11に調整しながら残りのイミド環の加水分解を行った。得られた反応懸濁液をエタノールに排出し、濾過、乾燥して吸水性樹脂2.4gを得た。

【0060】<実施例3(有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応)> リジンメチルエステル二塩酸塩の量を2.4g(20モル%/ポリこはく酸イミド)にした以外は実施例2と同様の操作を行って所望の吸水性樹脂を得た。

【0061】<実施例4(有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応)> Mw=18.8万のポリこはく酸イミドを用いた以外は実施例2と同様の操作を行って所望の吸水性樹脂を得た。

【0062】<実施例5(有機溶剤中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応)> Mw=13.6万のポリこはく酸イミドを用い、リジンメチルエステル二塩酸塩の量を3.6g(30モル%/ポリこはく酸イミド)にした以外は実施例2と同様の操作を行って所望の吸水性樹脂を得た。

【0063】＜実施例6（水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応）＞水30gにMw=6.9万のポリこはく酸イミド3.0gを懸濁させ、該懸濁液に、水2.0gにヘキサメチレンジアミン0.54g（15モル％／ポリこはく酸イミド）が溶解した液をゆっくりと室温で滴下した。この後、該反応懸濁液に2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9～11に調整しながら、残ったイミド環の加水分解を行った。途中で水300gを加え、反応は24℃で、20時間行った。得られた反応懸濁液を静置し、上澄みを除去した後、1.5リットルのイソプロピルアルコール（IPA）中に排出し、濾過、乾燥により吸水性樹脂2.4gを得た。

【0064】得られた吸水性樹脂の元素分析値を示す。

【0065】

計算値	実測値
C: 40.79	40.81
H: 4.20	4.35
N: 12.57	12.78

＜実施例7（水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応）＞Mw=16.8万のポリこはく酸イミドを用いた以外は実施例6と同様の操作を行って所望の吸水性樹脂を得た。

【0066】＜実施例8（水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応）＞ヘキサメチレンジアミンの量を0.27g（7.5モル％／ポリこはく酸イミド）にした以外は実施例6と同様の操作を行って所望の吸水性樹脂を得た。

【0067】＜実施例9（水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応）＞Mw=10.8万のポリこはく酸イミドを用い、ヘキサメチレンジアミンの代わりにエチレンジアミンを用いた以外は実施例6と同様の操作を行った。

【0068】得られた吸水性樹脂の元素分析値を示す。

【0069】

計算値	実測値
C: 38.71	38.57
H: 3.72	3.82
N: 13.76	13.67

＜実施例10（水溶液中でポリこはく酸イミドとジアミンを反応）＞水30gに、Mw=10.8万のポリこはく酸イミド3.0gを懸濁させた。一方、シスタミン・2HCl 1.0g（15モル％／ポリこはく酸イミド）を水6.0gに溶解し、8%NaOH水溶液4.7gで中和した溶液を、該懸濁液にゆっくりと室温で滴下した。この後、該反応懸濁液に2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9～11に調整しながら、残ったイミド環の加水分解を行った。途中で水300gを加え、反応は24℃で25時間行った。得られた反応懸濁液を静置し、上澄みを除去した後、1.5リットルのIPA中に排出し、濾過、乾燥により吸水性樹脂4.5gを得た。

【0070】得られた吸水性樹脂の元素分析値を示す。

【0071】

計算値	実測値
C: 37.02	36.92
H: 3.63	3.78
N: 14.01	14.00

＜比較例1＞DMF60gにMw=10.8万のポリこはく酸イミド10gを溶解した。該溶液に、ヘキサメチレンジアミン1.8g（15モル％／ポリこはく酸イミド）のDMF溶液8.8gを室温で滴下した。反応終了後に反応液がゲル化した。一夜放置するとゲルから一部のDMFがしみ出てきたのでゲルを分離し、IPAで洗浄した後に乾燥して架橋ポリマー13gを得た。

【0072】該架橋ポリマー5.5gを130gの水に懸濁し2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9～11に調整しながらイミド環の加水分解を行った。反応は24℃で50時間行った。得られた反応懸濁液を静置し、上澄みを除去した後、0.6リットルのIPA中に排出し、濾過、乾燥により吸水性樹脂3.5gを得た。

【0073】得られた吸水性樹脂の元素分析値を示す。

【0074】

計算値	実測値
C: 40.79	40.49
H: 4.20	4.51
N: 12.57	12.15

＜比較例2＞Mw=16.8万のポリこはく酸イミドを用い、ヘキサメチレンジアミンの代わりにエチレンジアミンを用いた以外は比較例1と同様の操作を行った。

【0075】得られた吸水性樹脂の元素分析値を示す。

【0076】

計算値	実測値
C: 38.71	38.48
H: 3.72	3.91
N: 13.77	13.54

＜比較例3＞リジンメチルエステル二塩酸塩1.8g（15モル％／ポリこはく酸イミド）を20gのDMFに懸濁し、1.6gのトリエチルアミンで中和した。該溶液にMw=10.8万のポリこはく酸イミド5.0gをDMFに溶解させた液25gを挿入し1時間、室温で攪拌後、1.6gのトリエチルアミンを滴下し、室温で50時間反応させると反応液がゲル化した。ゲルを取り出し、IPAで洗浄後、乾燥して架橋ポリマー6.8gを得た。

【0077】得られた架橋ポリマー2.6gを40gの水に懸濁し、2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9～11に調整しながら残りのイミド環の加水分解を行った。反応は23℃で16時間行った。得られた反応懸濁液を静置し、上澄みを除去した後、0.5リットルのIPAに排出し、濾過、乾燥により吸水性樹脂2.4gを得た。得られた吸水性樹脂の元素分析値を示す。

【0078】

計算値	実測値
C: 38.45	38.12
H: 3.64	4.01
N: 11.80	11.66

<比較例4> Mw=0.5万のポリこはく酸イミド2.9gを26gの水に懸濁させ、2NのNaOH水溶液を滴下し、pHを9~11に調整しながら加水分解した。これを中和後、アスパラギン酸2.0gとリジン塩酸塩1.4gを添加して、220℃で18時間反応した。これに500gの水を加えて十分に膨潤させ、洗浄、乾燥して架橋ポリマー1.9gを得た。

【0079】得られた架橋ポリマー0.90gを90gの水に懸濁し、2NのNaOH水溶液を滴下し、pH9~11で加水分解した。得られた反応懸濁液を濾過、乾燥して茶褐色の吸水性樹脂0.87gを得た。

【0080】<比較例5> Mw=5.1万のポリアスパ

表1

	ティーバッグ法		遠心分離法	
	蒸留水	生理食塩水	蒸留水	生理食塩水
実施例1	61.3	22.6	—	—
2	161	50.3	499	78.6
3	152	44.0	530	82.3
4	159	46.1	983	95.6
5	127	33.2	207	54.4
6	60.8	24.0	—	—
7	35.3	20.9	—	—
8	41.5	24.1	—	—
9	29.7	18.5	—	—
10	43.8	21.6	—	—
比較例1	22.3	10.4	—	—
2	10.3	7.6	—	—
3	34.7	20.3	—	—
4	34.3	20.8	82.2	34.7
5	23.9	14.6	53.9	30.6

<実施例11> 実施例2で得られた吸水性樹脂1.0gをpH12のNaOH水溶液30gに懸濁させ、95℃で2時間加水分解すると、ポリマーは水溶性になった。

【0084】<実施例12> 実施例6で得られた吸水性樹脂1.0gを1NのNaOH水溶液50gに懸濁させ、60℃で加水分解を行った。反応1時間後には完全に水溶性になった。以後、時間経過と共にMwは低下した。その結果を表2を示す。

【0085】

【表2】

ラギン酸Na4.1gを50gの水に懸濁させ、HClで中和した後、リジン塩酸塩0.92gを添加して、220℃で18時間反応した。これに500gの水を加えて十分に膨潤させ、濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリマー3.5gを得た。

【0081】得られた架橋ポリマー2.0gを45gの水に懸濁し、pH12のNaOH水溶液中で95℃、2時間加水分解した。得られた反応懸濁液を濾過、乾燥して茶褐色の吸水性樹脂1.9gを得た。

【0082】実施例1~10および比較例1~5により得られた吸水性樹脂のティーバッグ法、および遠心分離法により測定した吸水量(g/樹脂1g)を表1に示す。

【0083】

【表1】

表 2

時間 (hr)	Mw
0	測定不能 (水不溶)
1	2.0 万
2	1.0 万
5	0.52 万
8	0.16 万

<比較例 6> 比較例 4 で得られた吸水性樹脂 1.0 g を pH 12 の NaOH 水溶液 30 g に懸濁させ 95℃ で 2 時間加水分解しても、ポリマーはゲルのままで残存した。

【0086】 図 1 は、実施例 2 及び比較例 5 で得られたポリマーのアルカリ加水分解性を示すグラフである。すなわち、pH 12、95℃ で、処理したときの、加水分解挙動の経時的变化を、保留粒子径 5 μm の濾紙で濾取したポリマーの乾燥残渣の残存率、及び濾液中のポリマ

ーの重量平均分子量で評価した。

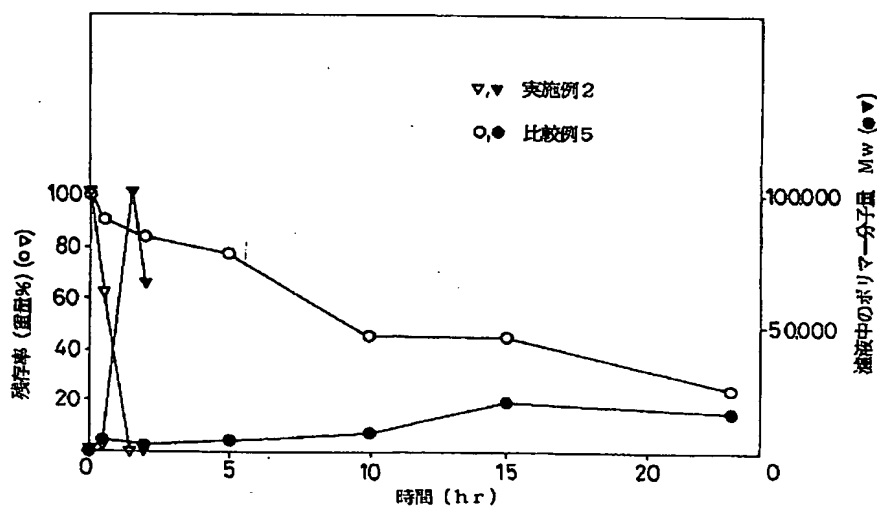
【0087】

【発明の効果】 本発明による新規吸水性樹脂は、優れた吸水能及び加水分解性能を有する。また、本発明の製造方法によれば、このような優れた特性を具備した吸水性樹脂を容易に製造することができる。本発明による吸水性樹脂は、高い実用的吸水能を有するので、おむつ、生理用品等の衛生材料分野、土壌保水材、育苗用シート等の農業資材分野、食品鮮度保持剤、脱水剤等の食品分野、建物の結露防止シート等の土木・建築材料として広範囲に使用できる。また、アルカリで容易に加水分解することから、これらの用途に使用後は、アルカリ処理によって容易に廃棄もしくは再生・再利用をすることができる。さらに、優れた加水分解性能を有するので、環境や生体にやさしい材料である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 2 及び比較例 5 で得られたポリマーのアルカリ加水分解性を示すグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内